

■原 著■ 2017 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

***n*-型ダイヤモンド半導体へのオーミック電極構造形成法の研究(1)**

中田穰治^{1,4} 新井 健² 佐藤秀人³ 関 裕平¹ 内藤隆平¹ 星野 靖¹

Research for Ohmic Electrode Formation of *n*-type Diamond Semiconductors

Jyoji Nakata^{1,4}, Ken Arai², Hideto Satou³, Yuhei Seki¹, Ryuhei Naitou¹
and Yasushi Hoshino¹

¹ Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan

² Department of Electrical and Electronic Engineering, School of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Yokohama City, Kanagawa 226-8503, Japan

³ Branch of Nagoya, Out-Sourcing Technology, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005, Japan

⁴ To whom correspondence should be addressed. E-mail: nakatj01@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: We have investigated the ohmic electrode structures necessary for the minute evaluation of electric properties of diamond semiconductors. Firstly, we constructed two-types of electrode for triple-layers made of Au/Pt/Ti metals. The Ti layer, which directly contacts the diamond substrate, was formed by two methods. One was Ti evaporation, and the other was Ti ion implantation that induces a graphite-like carbon (GLC) layer in the substrate simultaneously. We compared the electrical properties of these two-types of electrode using the Van der Pauw method. A good ohmic property was confirmed in the Au/Pt/GLC layer (Ti implantation) electrode at temperatures from 300 to 800°C, where the GLC layer was formed by Ti ion implantation with a total fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ at room temperature. Secondly, we aimed to simplify the electrode structures by forming a low-resistance GLC layer using Ar ion implantation (GLC (Ar implantation) electrode), instead of Ti irradiation. We also formed a single-layer electrode using Au evaporation. We compared the electric properties of these two-types of electrode by the Van der Pauw method. The ohmic contact properties were evaluated by I-V measurements at temperatures from 300 to 800°C. As a result, a good ohmic property for the *n*-type Ib diamond substrate with the Au/Pt/GLC (Ar irradiation) electrode structure was obtained at temperatures from 300 to 800°C. However, a good ohmic property was not observed at temperatures higher than 600°C in cases of conventional Au/Pt/Ti (evaporation) and the Au single-layer electrode without the GLC layer. The GLC layer was therefore found to be necessary to obtain the fine ohmic property for the *n*-type Ib diamond. Finally, we measured ohmic properties of the Au/Pt/GLC (Ar implantation) electrode structure with a wide range of measuring voltages of around $\pm 100 \text{ V}$. We succeeded in obtaining good ohmic contact with the diamond Ib substrate over a comparatively wide temperature range of 300-600°C.

Keywords: *n*-type diamond substrate, ohmic contact, graphite layer, TiC compound, triple-layer electrode, ion implantation, metal evaporation

序論

本研究室では、ダイヤモンド半導体の研究をおこなっている。半導体とは、電気伝導性の良い金属などの導体と電気抵抗率の大きい絶縁体の中間の抵抗率を持つ物質である。基本的に絶縁体と構造は同じで

あるが、熱や光といったエネルギーに対して影響を受けやすい性質を持つ。結晶中では、電子のとりエネルギーはバンド（帯）状の準位を作る。この領域をバンド構造と呼ぶ。各種半導体についての説明を

以下の表 1 にまとめる。

半導体は、エネルギーを与えることによって価電子帯から電子がバンドギャップ（禁止帯）を越え伝導帯に励起されることにより電気が流れるようになる。このことから、バンドギャップが狭いほど電気が流れやすいことがわかる。導体ではバンドギャップが存在しないため容易に伝導帯に電子が励起することができ、絶縁体ではバンドギャップが広いため価電子帯から伝導帯に電子を励起することができない。

また、半導体には n 型と p 型が存在し、これは伝導現象を支配するキャリアによって分類することが可能である。

表 1. 各種半導体の性能評価

Diamond	4H-SiC	GaAs	GaN	Si
バンドギャップ[eV]				
5.5	3.26	1.42	3.42	1.12
電子移動度[cm ² /Vs]				
2200	1000	8500	900	1400
正孔移動度[cm ² /Vs]				
1600	115	400	150	600
絶縁破壊電界[MV/cm]				
10	2.8	0.4	3	0.3
飽和ドリフト速度[×10 ⁷ cm/s]				
2.5	2.2	1.0	2.4	1.0
熱伝導率[W/cm・K]				
20	4.9	0.46	1.3	1.5

バンドギャップが広いほど、半導体として動作させるためのエネルギーもまた多く必要となる。そのため、ダイヤモンド半導体は高温下などの過酷な環境下でも動作が可能となる。絶縁破壊電界とは絶縁性が破壊され導通状態となる電界である。絶縁破壊電界が大きければ、導体間を隔離している絶縁体が高電圧に耐えることができるようになる。熱伝導率とは熱伝導の起こりやすさであり、これが大きければ半導体は放熱しやすく熱膨張などが起こりにくくなる。ドリフト速度は半導体内での電子や正孔のキャリアの平均速度であり、その最大値を飽和ドリフト速度呼ぶ。この値が大きいかほどデバイスの高速化が可能となる。移動度は半導体内での電子や正孔などのキャリアの移動のしやすさであるため、この値が大きければ電流が流れやすくなる。これらのことから、ダイヤモンドはシリコンと比較して物性として優れた点が多く存在する。

このようにダイヤモンドは優れた物性をもっているが、同時に課題も存在する。課題の 1 つにオーミック電極の作製がある。オーミック電極とはオーム

の法則 ($V=RI$) が成り立つ電極である。ダイヤモンド半導体の電気的特性評価やデバイスの作製にはオーミック電極の形成が必要不可欠である。

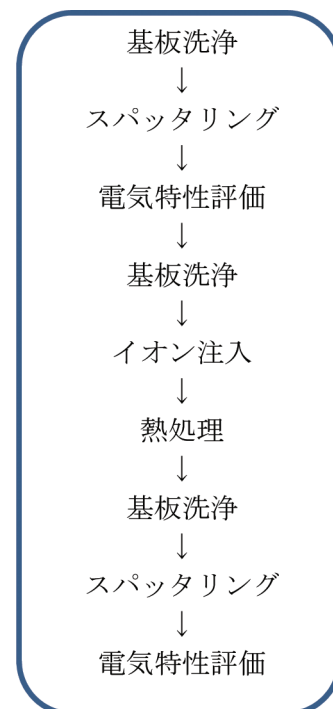
これまで本研究室ではダイヤモンド Ib 基板に対して Au/Pt/Ti の 3 層電極を用いて電気特性の評価を行っていた。しかし 3 層電極は 600℃ から 800℃ までの高温領域ではオーミック特性が得られていなかった。そこで本研究室では高温領域でもオーミック特性を得るために電極部に Ar を注入して GLC (Graphite Like Carbon) 層を導入した Au/Pt/Ti/GLC の 4 層電極が作製された。Ib 基板の 4 層電極では 300℃ から 800℃ までの幅広い温度でオーミック特性を得られた^{1,2)}。

本研究では幅広い温度でオーミック接触が得られた 4 層電極構造の簡略化を目指した。まず Ar を注入する代わりに Ti を注入することで電極構造の簡略化を図った。その後オーミック接触に Ti が必要なのかを調べるために、Ti を注入する代わりに Ar を注入することで Ti を含まない電極を作製し、オーミック特性の比較及び検討を行った。

材料と方法

本研究における総合的な実験手順を表 2 に示す。また本研究の実験で共通であるものについてここで説明する。

表 2. 実験手順



洗浄

必要に応じて基板に対して化学洗浄および超音波洗

浄を行った。化学洗浄の条件等を以下の表 3 にまとめる。王水洗浄、酸洗浄、アルカリ洗浄は表 3 に従って、その後純水を用いて超音波洗浄を行った。

表 3. 化学洗浄の条件等

洗浄薬品	薬品配合比率	温度	時間
王水	硝酸：塩酸 1：3	200℃	30 分
酸	硝酸：塩酸 1：3	200℃	30 分
アルカリ	過酸化水素水：アンモニア水： 純粋 1：1：5	80℃	20 分

(王水洗浄は電極を剥がすときのみ)

電気特性評価

作製した基板に対して Resitest8300 ホール効果測定装置を用いて室温から 800℃の範囲で I-V 特性、シート抵抗の測定と *pn* 判定を行った。図 1 に基板を上から見た図を示す。電極は基板に対し、図 2 のような多層構造でつけた。各電極の各 2 点間（1－2 間、2－3 間、3－4 間、4－1 間、1－3 間、2－4 間）に電圧をかけ、電流値を測定した。

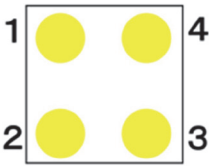


図 1. 電極配置図.

使用基板

本研究では、試料として高温高压合成ダイヤモンド Ib 基板を使用した。表 4 にダイヤモンド基板の分類を示す。ダイヤモンド基板は窒素の有無で I と II、無色か有色かで a と b に分類されている。本研究で使用したダイヤモンド Ib 基板は基板中に窒素を 100 ppm 以上含んでおり、その色は黄色である。

表 4. ダイヤモンド基板の分類

	色の有無	窒素含有量
I a 基板	無し	100(ppm) 以上
I b 基板	有り	100(ppm) 以上
II a 基板	無し	0.1(ppm) 以下
II b 基板	有り	0.1(ppm) 以下

※ 1(ppm)=0.0001(%)。

Ti 蒸着 3 層電極と Ti 注入による 3 層電極

従来本研究室では 3 層電極において Ti はスパッタリングにて蒸着されてきた。本研究では Ti を蒸着させ

る代わりにイオン注入することで結晶欠陥を導入してグラファイト層 (GLC 層) 形成も同時に行うようにした。

形成した電極構造

図 2 に Ti 蒸着 3 層電極 Au/Pt/Ti (300/50/50 nm) と Ti イオン注入 3 層電極 Au/Pt/TiC&GLC (300/50/≈100 nm) の構造を示す。

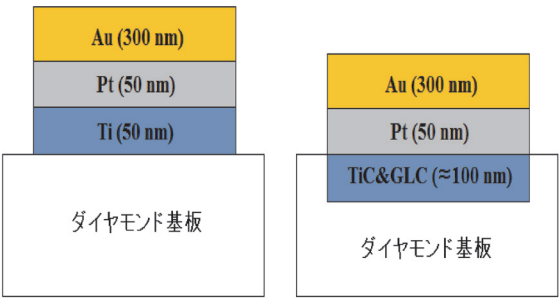


図 2. 電極構造の比較. (Ti 蒸着 3 層電極 (左), Ti イオン注入 3 層電極 (右)).

左の蒸着 Ti においてはダイヤモンド基板に密着した Ti 層が熱処理を経て、下地のダイヤモンド基板を構成する C 原子と TiC の化合物を形成し、それが半導体ダイヤモンド基板とオーミック接触を形成することが知られている。従って、最初から蒸着ではなく、ダイヤモンド基板に Ti イオン注入により導入すれば、C 原子との化合物を形成すると同時に基板ダイヤモンド単結晶を破壊して、グラファイトを形成できると考えられる。このグラファイトは金属的な性質を持っており、極めて電気伝導度が高いので、半導体との接触面においてオーミック特性を得るのに好都合であると考えられる。

Ti 蒸着 3 層電極は洗浄後の Ib 基板上に Ti, Pt, Au を順にそれぞれ 50, 50, 300 nm の厚さでスパッタリング法で蒸着して作製した。Au は電極に Au ワイヤーをボンディングしやすくするために蒸着した。Pt は Ti と Au の合金化や Ti の酸化を防ぐ役目をして

いる。Ti 注入 3 層電極は Ti 蒸着 3 層電極を作製した基板を洗浄した後、同一基板上に作製した。加速エネルギー及び Dose 量は TRIM シミュレーションにより求めた。図 3 に加速エネルギー 200 keV で Ti 注入した場合のイオン注入によりダイヤモンド基板中に形成される空孔密度の TRIM コードによるシミュレーション結果を示す。

本研究室ではドナーやアクセプタを 100 nm 付近に注入することを想定している。そのため欠陥導入深さがドナー・アクセプタ注入層に届くように 100 nm 以上であることが求められている。シミュレー

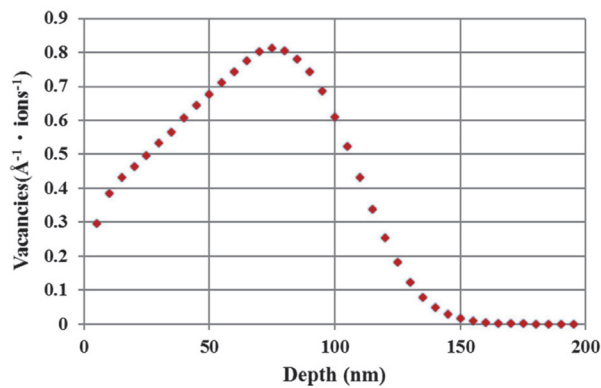


図 3. 加速エネルギー 200 keV で Ti 注入した場合の空孔密度の TRIM によるシミュレーション結果。

シミュレーションの結果 200 keV で欠陥導入深さが十分 100 nm を越えることがわかったため、加速エネルギーは 200 keV とした。注入温度は RT (室温) とした。Dose 量は 5.93×10^{15} ion/cm² である。Dose 量は基板表面のダイヤモンド結晶構造を全て破壊する程度になるように設定した。Ti 注入後 Ar 雰囲気中で 800°C 1 時間の熱処理を行なった。熱処理をすることで欠陥導入層が GLC 層となる。熱処理後基板を洗浄して Pt, Au を順にそれぞれ 50, 300 nm の厚さでスパッタリング法で蒸着した。

次に、さらに新しい電極構造としてオーミック特性を持つとともに、電極形成プロセスを簡略化することを目的に次節で説明する構造を持った電極構造を考案した。

Au 単層電極と Ar 注入 GLC 層 3 層電極

Ti がオーミック特性に与える影響を排除するために Ti を含まない電極を作製した。また Ti を除くことに伴い、Ti と Au の合金化や Ti の酸化を防ぐ役目をしている Pt を除いた。

形成した電極構造

図 4 に Au 単層電極 Au (300 nm) と Ar 注入 GLC 層電極 Au/Pt/GLC (300/50/≈100 nm) の構造を示す。Au 単層電極は洗浄後の基板の上に Au を 300 nm の厚さでスパッタリング法で蒸着して作製した。

Ar 注入 GLC 層電極は Au 単層電極を作製した基板を洗浄後、同一基板の上に作製した。Ar 注入 GLC 層電極では Au のみのスパッタではボンディングがうまくいかなかったため、Pt を含む電極構造とした。加速エネルギー及び Dose 量は TRIM シミュレーションにより求めた。図 5 に加速エネルギー 190, 200 keV で Ar 注入した場合の空孔密度の TRIM のシミュレーション結果を示す。

当初シミュレーションの結果 200 keV で欠陥導入

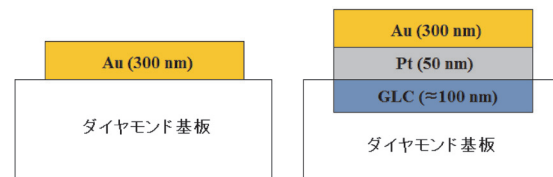


図 4. 電極構造の比較. Au 単層電極 (左), Ar 注入 GLC 層電極 (右)。

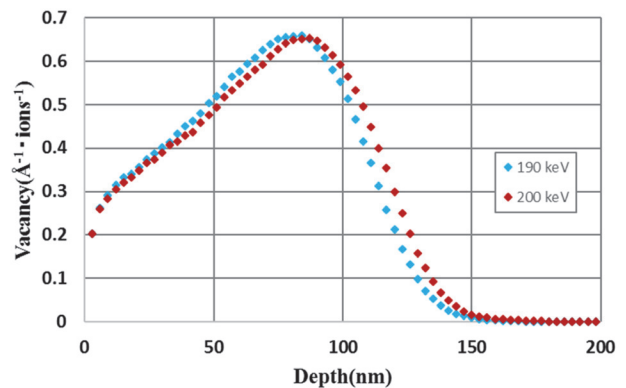


図 5. 加速エネルギー 190, 200 keV で Ar 注入した場合の空孔密度の TRIM によるシミュレーション結果。

深さが十分 100 nm を越えることがわかったため、加速エネルギーは 200 keV とする予定だった。しかし 200 keV では放電することがあり安定しなかったため 190 keV とした。図 5 より 190 keV でも欠陥導入深さが 100 nm を十分越えることが分かったため 190 keV でも問題ない。注入温度は RT とした。Dose 量は 1.00×10^{16} ion/cm² である。Dose 量は基板表面のダイヤモンド結晶構造を全て破壊する程度になるように求めた。Ar 注入後 Ar 雰囲気中で 800°C 1 時間の熱処理を行なった。熱処理で欠陥導入層が GLC 層となる。熱処理後基板を洗浄して Pt, Au を順にそれぞれ 50, 300 nm の厚さをスパッタリング法で蒸着した。

結果

材料と方法で述べた Ti 蒸着 3 層電極と Ti イオン注入 3 層電極に関する実験結果と、Au 単層電極と Ar イオン注入 GLC 層を含む 3 層電極の構造に関して、それぞれを比較しながら各種電気特性 (I-V 特性、シート抵抗、pn 判定) の実験結果を述べる。

Ti 蒸着 3 層電極と Ti イオン注入 3 層電極 I-V 特性

Ti 蒸着 3 層電極と Ti 注入 3 層電極について 300 – 800°C の各温度での I-V 特性のグラフを図 6 に示す。測定時の基板の向きが 90 度ずれていたため左のグラフの 1 – 2, 2 – 3, 3 – 4, 4 – 1 はそれぞれ右のグラ

フの 2-3, 3-4, 4-1, 1-2 に対応している。

300-800°C の範囲で Ti 注入 3 層電極において、電圧数 V 程度の範囲でオーミック接触が得られた。Ti 注入 3 層電極は Ti 蒸着 3 層電極に比べオーミック接触が改善し、各温度で抵抗が小さくなった。

シート抵抗

Ti 蒸着電極と Ti 注入電極を用いて測定した Ib 基板のシート抵抗について図 7 に示す。

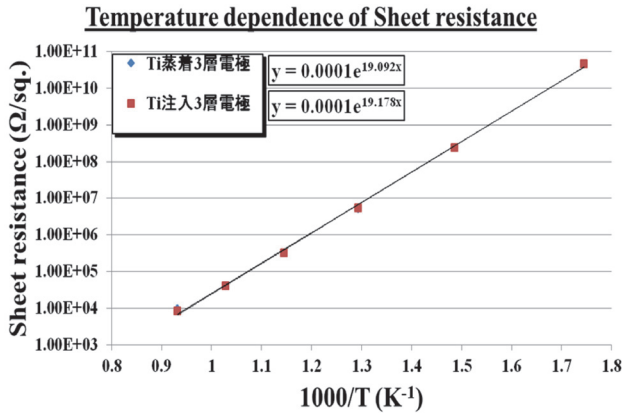


図 7. 未注入ダイヤモンド Ib 基板のシート抵抗の測定絶対温度依存性. Ti 蒸着 3 層電極 (◆), Ti イオン注入 3 層電極 (■).

図 7 より各温度において、Ti 蒸着 3 層電極と Ti 注入 3 層電極でシート抵抗に殆ど変化がないことが分かる。また図 7 より活性化エネルギーを求めると Ti 蒸着 3 層電極と Ti 注入 3 層電極の両方で 1.65 eV 程度となった。これは窒素の不純物準位 1.4-1.7 eV に近い値である。

pn 判定

Ti 蒸着 3 層電極と Ti 注入 3 層電極を用いて測定した Ib 基板の pn 判定について表 5 に示す。

表 5 より 300°C から 800 °C において、Ti 蒸着電極と Ti 注入電極で同じく n 型を示しており変化がないことが分かる。総じて蒸着 Ti とイオン注入 Ti とで形成する 3 層構造電極においては pn 判定に関してもほとんど同じ結果であることが分かった。そこで新しい電極構造としてオーミック特性を持つとともに、電極形成プロセスを簡略化することを目的に考案した電極構造で各種電気特性を測定した結果を次に示す。

Au 単層電極と Ar 注入 GLC 層を含む 3 層電極 I-V 特性

Au 単層電極と Ar 注入 GLC 層を含む 3 層電極について 300-800°C の各測定温度での I-V 特性のグラ

表 5. pn 判定.

°C	Ti 蒸着 3 層電極	Ti 注入 3 層電極
RT	?	?
100	?	?
200	P?	?
300	N	N
400	N	N
500	N	N
600	N	N
700	N	N
800	N	N

フを図 8 に示す。

300°C の温度では両試料とも ± 20 V 程度の温度範囲で良好なオーミック特性が得られている。また、400-600°C においては両試料とも良好なオーミック特性を保っているが、その電圧範囲は ± (1V-2 V) 程度の極めて狭い領域に限られてくる。さらに、700-800°C の範囲でも Ar 注入 GLC 層電極において、非常に狭い電圧 ± 1 V 程度の範囲でオーミック特性が得られたが Au 単層電極ではその狭い電圧範囲内でもオーミック特性が崩れてくるのが分かる。総じていえば ± (1V-2 V) の狭い電圧範囲に限れば Au 単層電極でもかなり良好なオーミック特性を得られることが分かった。

シート抵抗

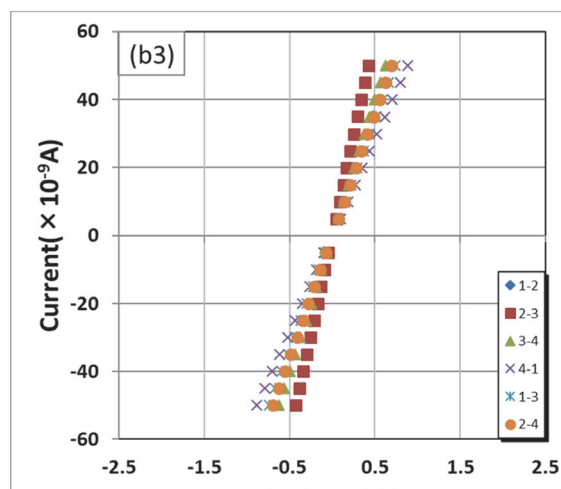
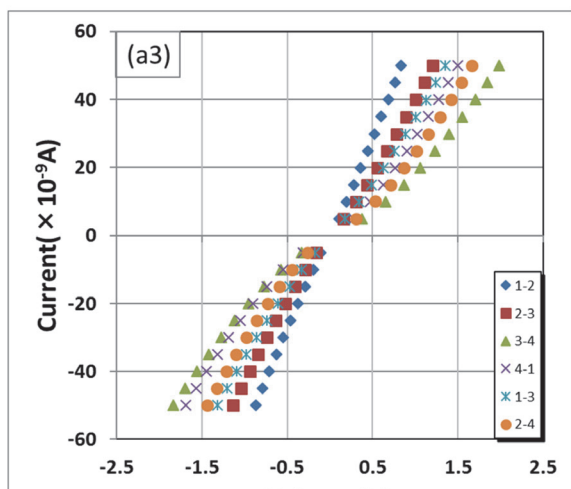
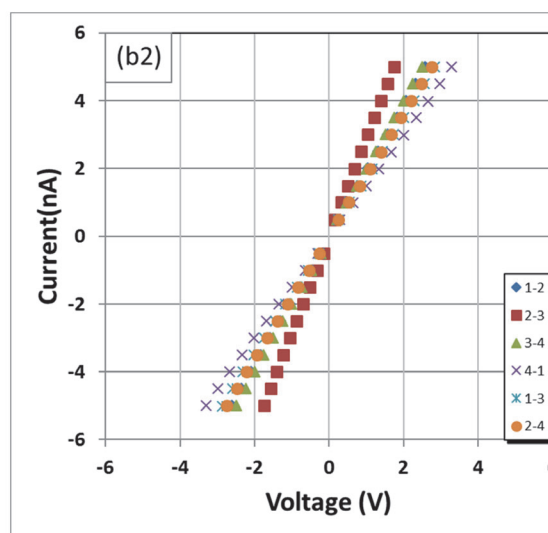
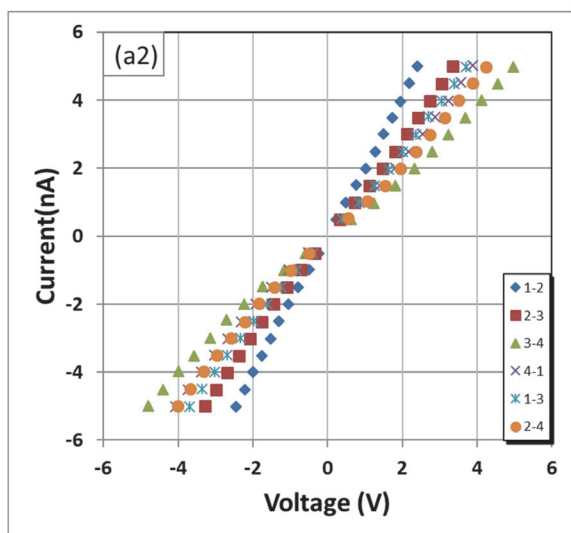
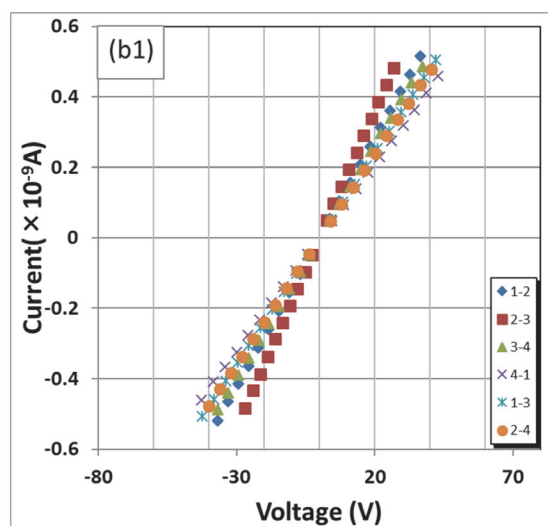
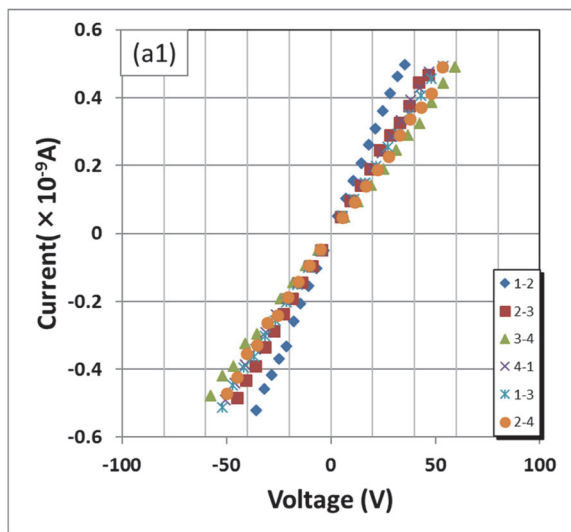
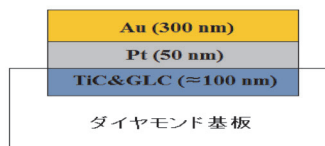
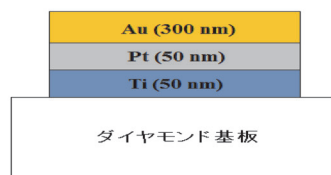
Au 単層電極と Ar 注入 GLC 層層を含む 3 層電極を用いて測定した Ib 基板のシート抵抗について図 9 に示す。

図 9 より各温度において、Au 単層電極と Ar 注入 GLC 層電極でシート抵抗に大きな変化がないことがわかる。また図 9 より活性化エネルギーを求めると Au 単層電極では 1.50 eV、Ar 注入 GLC 層電極では 1.46 eV 程度となった。

pn 判定

Au 単層電極と Ar 注入 GLC 層電極を用いて測定した Ib 基板の pn 判定について表 6 に示す。

表中の ? は測定ノイズが大きくホール効果測定における交流磁場の位相とホール起電力の位相差が 0° または 180° から 90° 以上離れている場合に表示される。また、N? は 60° ~90° 離れている場合表示される。この表 6 より Au 単層電極においては 700°C を除いて 300-800°C において、Ar 注入 GLC 層を含む 3 層電極構造と同じく n 型を示しており両方で殆んど



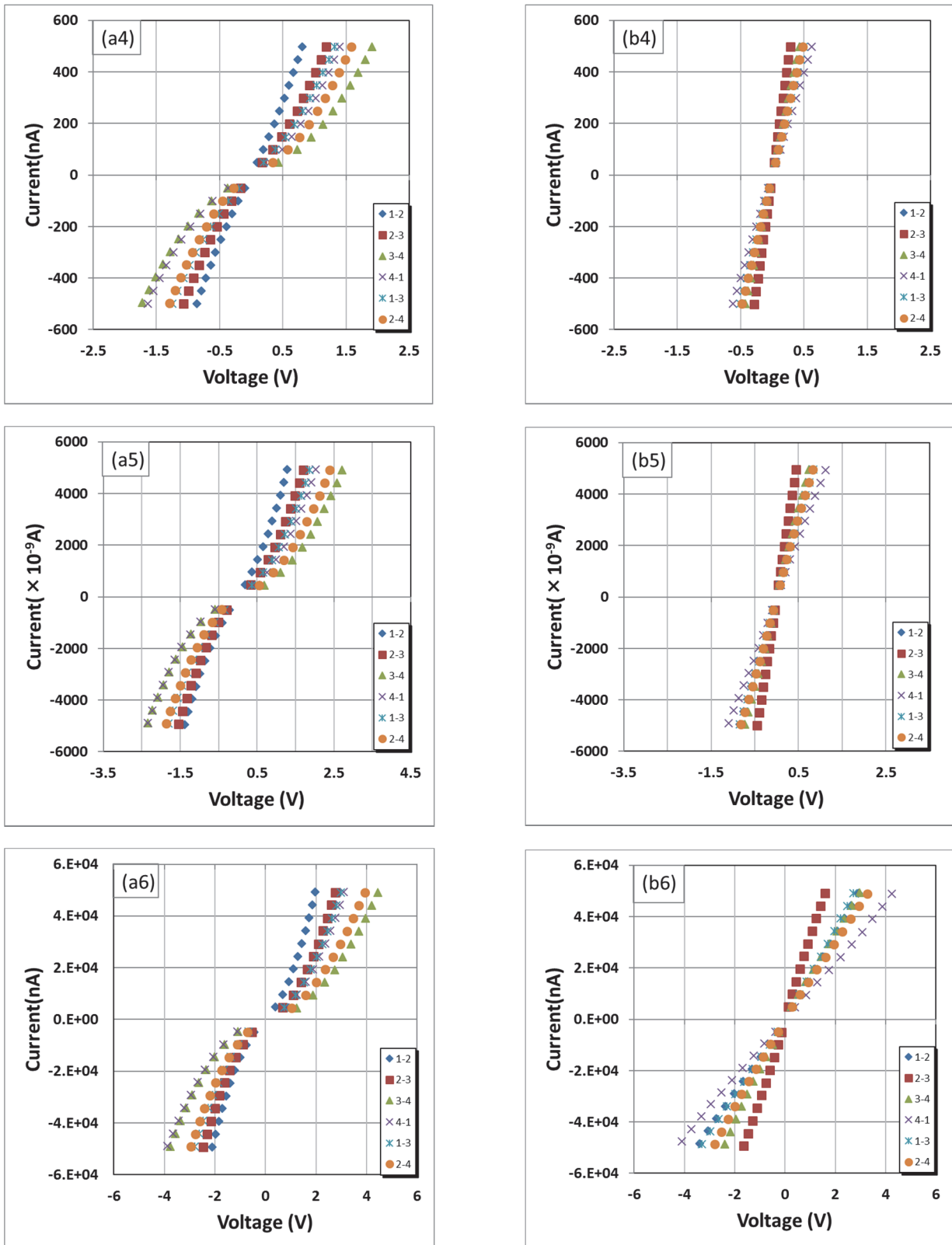
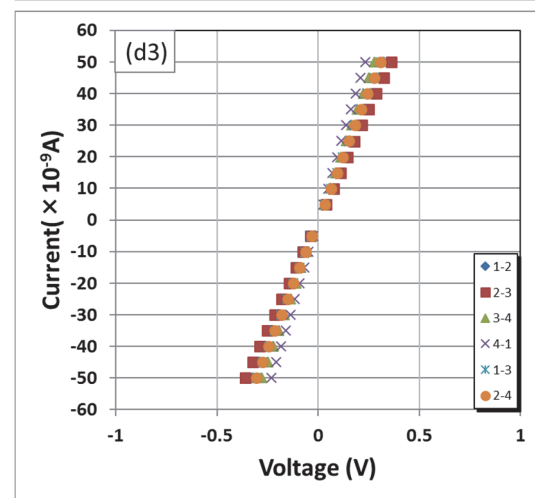
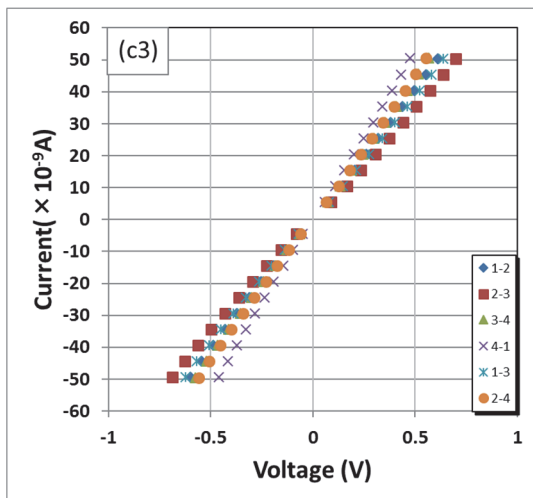
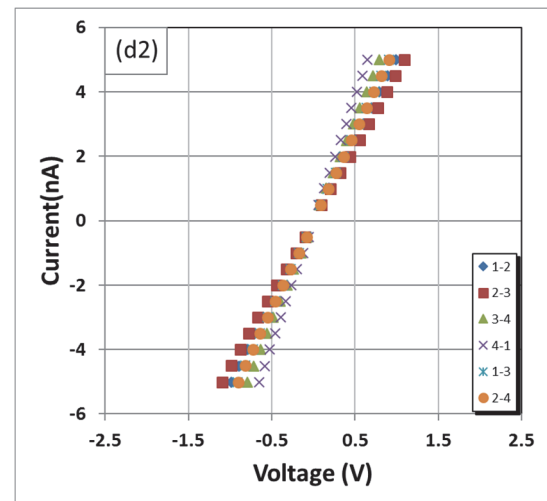
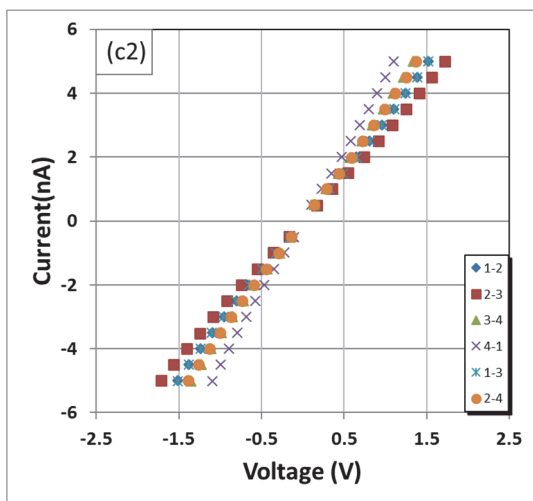
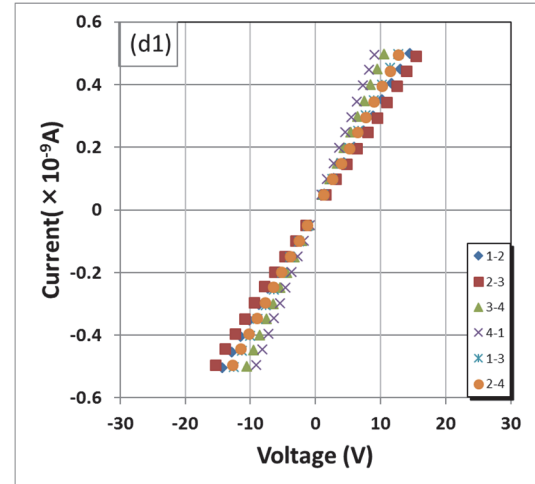
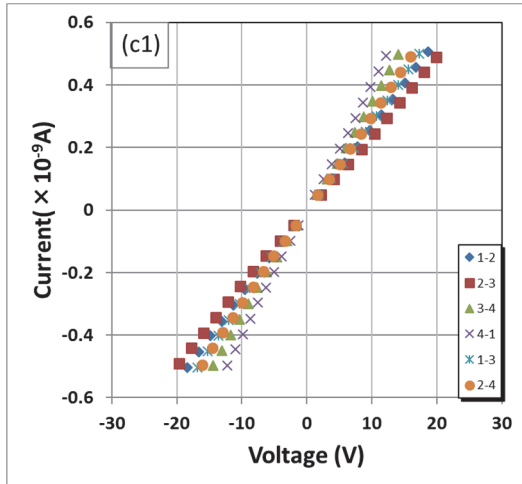
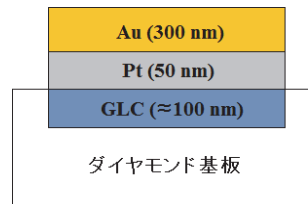
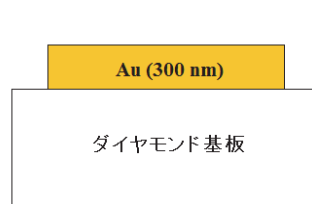


図 6. 未注入ダイヤモンド Ib 基板の I-V 特性. Ti 蒸着 3 層電極構造 (a) と Ti イオン注入 3 層電極構造 (b). 1-6 は測定温度 300-800°C で 100°C 間隔に相当. 測定点の色分けは図 1 における電極番号間の I-V 測定に相当する.



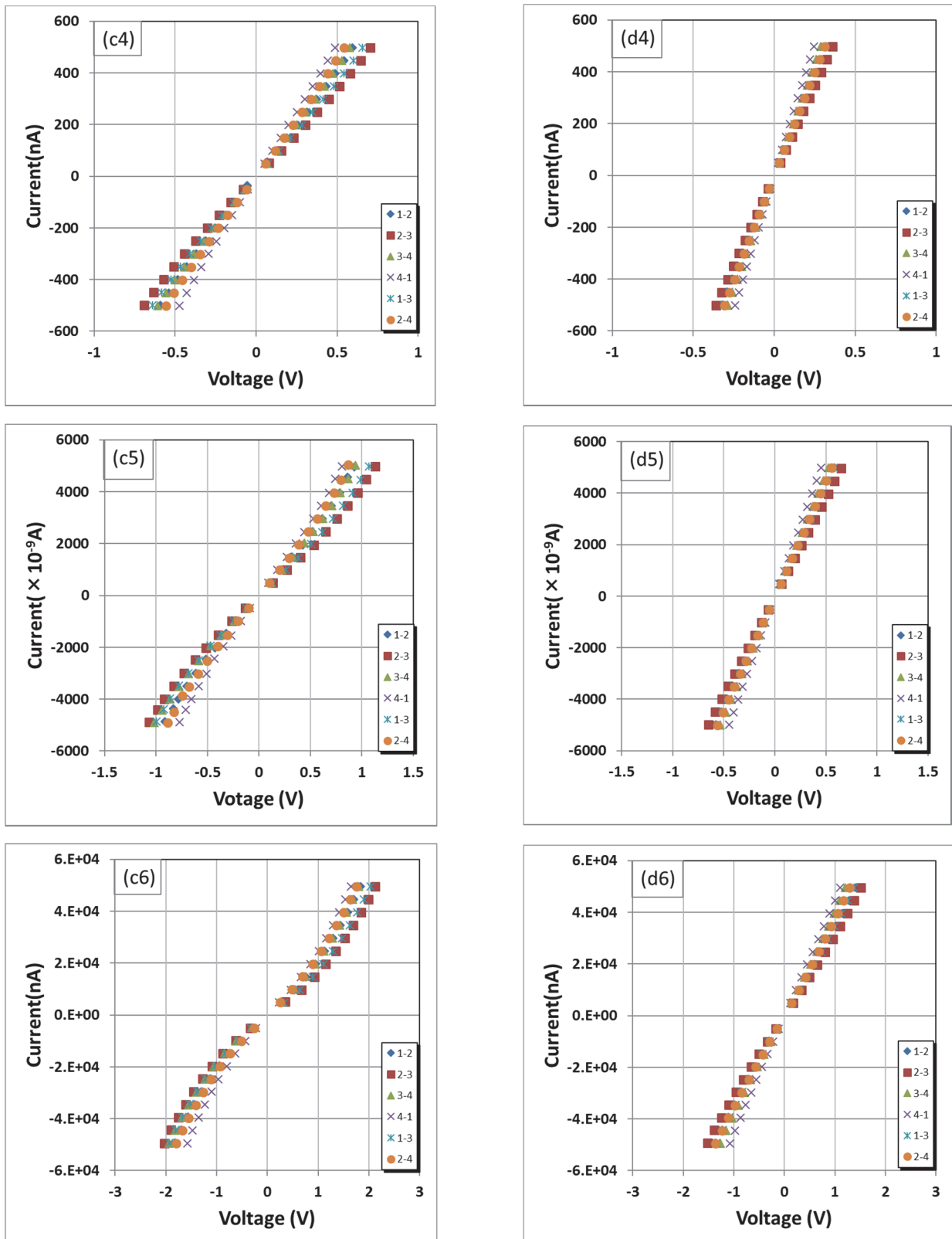


図8. 未注入ダイヤモンドIb基板のI-V特性. Au単層電極構造(c)とAr注入GLC層層を含む3層電極構造(d). 1-6は測定温度300-800°Cで100°C間隔に相当. 測定点の色分けは図1における電極番号間のI-V測定に相当する.

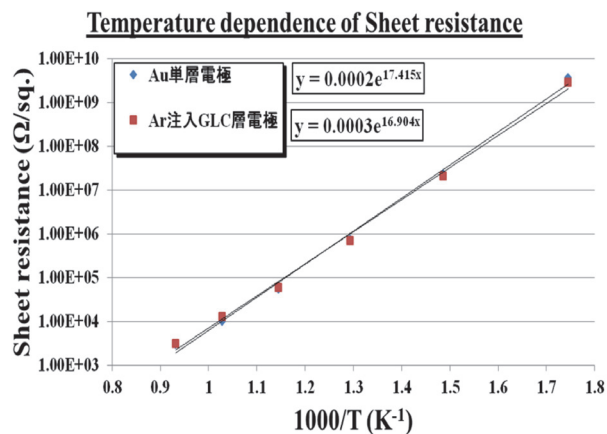


図 9. 未注入ダイヤモンド Ib 基板のシート抵抗の測定絶対温度依存性. Au 単層電極(◆), Ar イオン注入 3 層電極(■).

表 6. *pn* 判定

℃	Ti 蒸着 3 層電極	Ti 注入 3 層電極
RT	?	N?
100	?	?
200	N?	?
300	N	N
400	N	N
500	N	N
600	N	N
700	?	N
800	N	N

差がないことが分かる。Au 単層電極の 700℃ ではノイズが大きく、*pn* 判定できなかった。また、GLC 層を含む電極においては 100℃ という低温以外では *n* 型または、*n*? を示している。しかし、総じて Au 単層電極構造よりも Ar イオン注入 GLC 層を含む 3 層電極構造の方が良好なオーミック特性を有していると言える。

Ar 注入 GLC 層を含む 3 層電極のオーミック特性が得られる電圧範囲

結果の章において測定した Au 単層電極と Ar 注入 GLC 層を含む 3 層電極の比較において、さらにオーミック特性を得ることができる測定電圧範囲を調べた。そのために *I-V* 特性測定のための電圧範囲を広範囲に変えて測定した。電圧 ± 数 V の範囲と約 ± 100 V の範囲について 300–800℃ の各測定温度での *I-V* 特性のグラフを図 10 に示す。左側の図は測定温度範囲が狭い場合の結果であり、右側の図は広い場合の結果である。

その結果、Ar イオン注入形成 GLC 層を含む 3 層

電極において 300–500℃ 程度まで、良好なオーミック特性が ± 100 V 近くの広範囲な測定電圧まで得られた。しかし、700℃、800℃ の高温になると著しく線形性が保たれなくなる。そして、800℃ に於いては本来、ダイヤモンド半導体と金属との接触によるショットキーバリアードダイオードなのであるが、まるでツェナーダイオードのような振舞いをしている。しかし、総じていえば、± 100 V というような広範囲な電圧において実際のダイヤモンドデバイスを動作させることはなく、実用的には ± 数十 V で充分であろう。従って、その電圧範囲で動作させる限り 300–800℃ の高温下で良好なオーミック特性が実現できる Ar イオン注入形成 GLC 層を含む 3 層電極構造が今のところ最も有望であると思われる。今後まとめのところにも詳述したが、GLC 層がオーミック特性に大きく関わっていることが分かったので、GLC の元となる結晶欠陥の量つまり Ar の Dose 量を変えてオーミック特性がどのように変化するかを確認する必要がある。また、Ar 注入 GLC 層電極でボンディングのために Pt を蒸着したが、ここで Pt 部分を他の安価な金属で代替できる可能性がある。あるいは Au の蒸着量を増やすことにより Pt の蒸着をしないで済む可能性もある。

図 10 から言える結論的なことは測定電圧 ± 数 V の範囲では Ar イオン注入 GLC 層を含む 3 層電極構造において 800℃ まで良好なオーミック接触が得られた。± 数十 V の範囲では 300–600℃ の測定温度範囲で比較的良好なオーミック特性が確認できたが、700℃、800℃ においては大きくオーミック特性から崩れることが分かった。

討論

I-V 特性より Ti 注入 3 層電極は電圧 ± 数 V の範囲で 300–800℃ の測定温度範囲においてオーミック特性が得られた。Ti 注入 3 層電極は Ti 蒸着 3 層電極に比べオーミック特性が改善し、抵抗が小さくなった。しかし、*pn* 判定に関しては両者ともほぼ同じ結果が得られ、Ti 注入による基板の電気特性は Ti 蒸着と比較して変化は見られなかった。

現状では Ti 注入 3 層電極は Ti 蒸着 3 層電極作製の基板を洗浄し同一基板上に作製している。そのため Ti 注入 3 層電極の電気特性評価に対して、Ti 蒸着 3 層電極作成時のスパッタ蒸着による残留 Ti の影響が考えられた。この点について当研究室博士課程の関裕平が、洗浄後の Ti の残留はダイヤモンド密度に対して数百 ppm 程度であることを示した³⁾。そのため本研究では洗浄後の残留 Ti の電気特性に与える影響は無視している。

次にイオン注入による Ti の電気特性評価に与える影響を考える。Ti 蒸着 3 層電極ではダイヤモンド基板に Ti をスパッタリング法で蒸着しており、界面に TiC が形成されている。この TiC がダイヤモンド半導体との界面でオーミック特性を顕現していると考えられている。そのためもし、洗浄工程を経ても Ti が残留していれば Ti がオーミック特性という電気特性に影響を及ぼすと考えられる。

一方、Ti イオン注入 3 層電極では Ti はダイヤモンド基板表面から注入エネルギーにより 100 nm 深さ付近まで進入している。また Ti 注入量は $5.93 \times 10^{15} \text{ ion/cm}^2$ である。これに対してダイヤモンド結晶の原子密度 $1.76 \times 10^{23} \text{ atoms/cm}^3$ を用いて、基板表面付近 100 nm のダイヤモンド結晶の原子面密度を求めると $1.76 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^2$ となる。Ti 注入量は上記で求めたダイヤモンド結晶の原子面密度と比較しておよそ 10^3 程度である。そのため Ti 或いは TiC がオーミック特性を引き起こした可能性は小さいと判断した。即ち、Ti, TiC の影響が小さいと思われるにも関わらず、オーミック特性を得られたことになる。結論として Ti, TiC 以外の要因によってオーミック特性が得られたと考えた。オーミック特性を顕現する原因を特定するため Ti の影響を完全に排除する必要がある。

オーミック特性を得るのに Ti が必要かどうかを調べるために Ti を含まない電極構造を作製した。結果の章における (b) の実験結果で述べたように Ti を全く含まない Ar 注入で GLC 層電極を作製し、オーミック特性を測定して Au 単層電極と比較した。この場合は、電圧 $\pm (1 \text{ V} - 2 \text{ V})$ 程度の範囲でなおかつ 300–800°C の測定温度範囲でオーミック特性が実現できた。さらに、測定電圧が非常に狭い $\pm (1 \text{ V} - 2 \text{ V})$ 程度の範囲ではあるが、300–800°C の測定温度の範囲では Au 単層電極という非常に単純な構造でもそれなりのオーミック特性が得られていることが分かる。即ち、オーミック特性を得るのに Au 単層であれ、Ar イオン注入 GLC 層であれ、Ti は全く必要でないことが分かった。

しかし、Ar イオン注入 GLC 層を含む電極構造では図 10 から明らかなように 600–800°C の高温測定温度範囲において、電圧 $\pm (30 \text{ V} - 100 \text{ V})$ の広い範囲で見るとオーミック特性が大きく崩れてくる。

結論的には基板表面のダイヤモンド結晶を破壊し熱処理することで導入した GLC 層がオーミック特性に大きく関係していると考えられる。

次に、Ar 注入 GLC 層電極がオーミックである電圧範囲を調べる。図 10 では 800°C の測定温度において大きく崩れた I-V 特性であったが、 $\pm 5 \text{ V}$ の狭

い範囲に限れば、図 11 に示すように 800°C における電圧 $\pm 5 \text{ V}$ の範囲では良好なオーミック特性を顕現していることが確認できた。

ダイヤモンド半導体においては、何故かキャリア濃度が増加する高温になればなるほどオーミック特性が得にくくなる。何故高温測定においてオーミック特性が崩れていくのかその詳細な機構は分からない。いずれにしろ、キャリアの多い高温領域で、オーミック特性が悪くなることが経験的にも今回の実験においても確認された。むしろ逆にキャリア濃度が非常に少ない 300°C のような低温領域の方が良好なオーミック特性を広範囲な測定電圧において顕現している。

まとめると、本測定では 300–800°C という広範囲な温度領域では、Au 単層電極でも Ar 注入 GLC 層を含む 3 層電極でも $\pm (1 \text{ V} - 2 \text{ V})$ の狭い測定電圧範囲で良好なオーミック特性が得られた。また、Ar 注入 GLC 層を含む 3 層電極構造においては 300–800°C の広範囲温度領域で、電圧 $\pm 5 \text{ V}$ 程度の範囲までは良好なオーミック特性が得られることが確認できた。

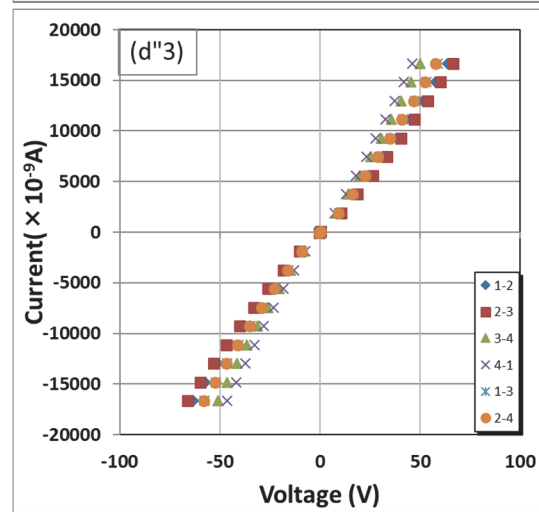
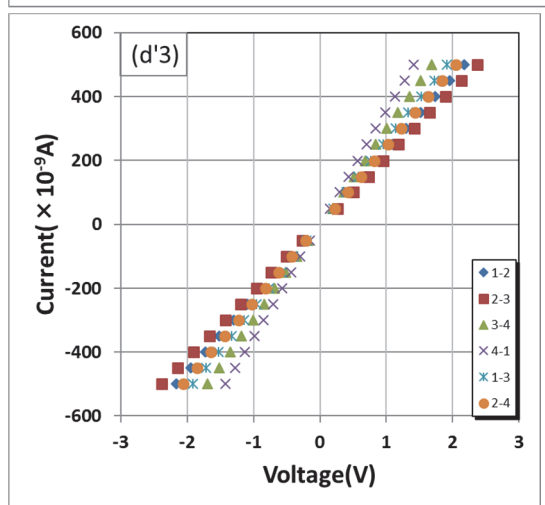
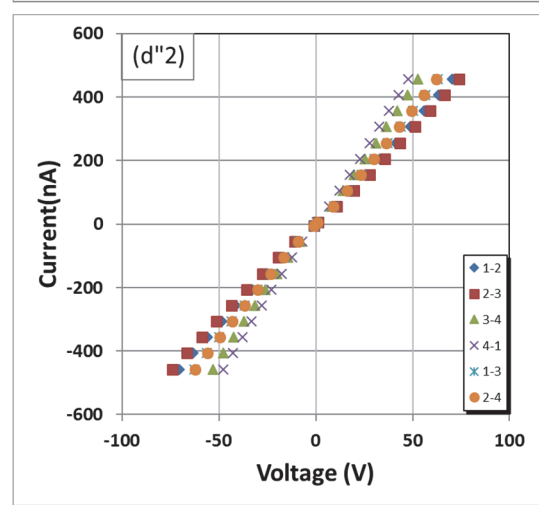
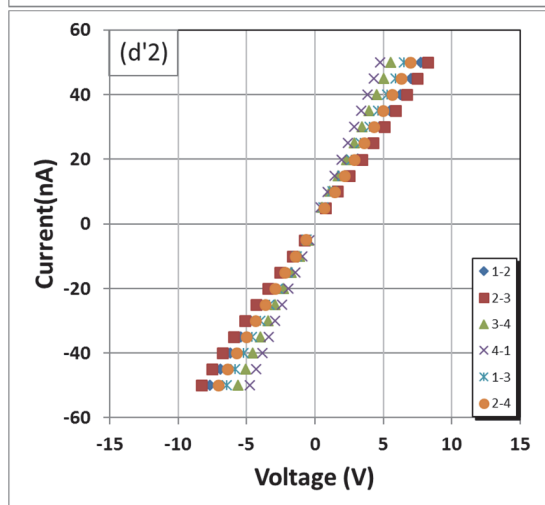
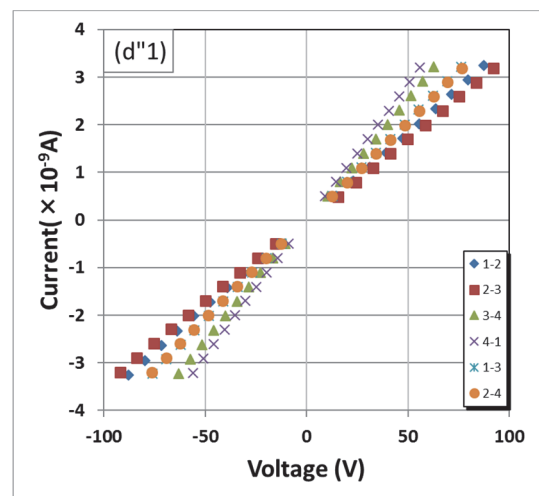
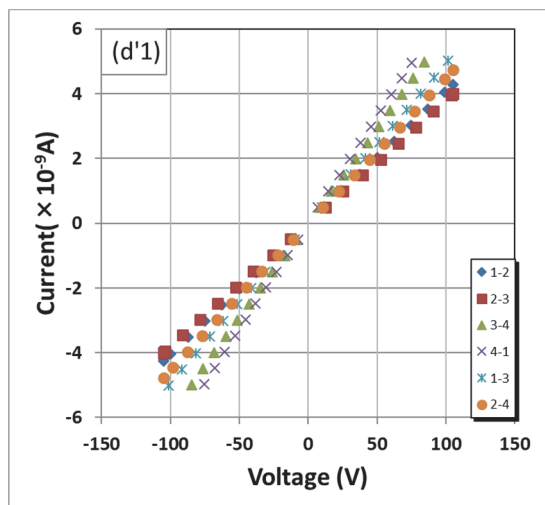
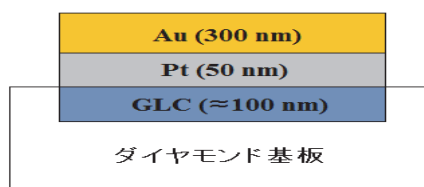
結論的には電圧 $\pm 5 \text{ V}$ 程度の範囲では測定温度 300–800°C の範囲で良好なオーミック特性を得るのに Ti を全く含まない Ar 注入 GLC 層を含む 3 層電極構造で十分であることが確認できた。

まとめと今後の予定

300–800°C において、電圧 $\pm 5 \text{ V}$ 以内の範囲でオーミック接触を得るには Ti は必要なく、Ar 注入のみで十分であることが分かった。また Ar 注入 GLC 層 3 層電極と Ti 注入 3 層電極で、測定電圧範囲内でオーミック特性に大きな差が無かったことから、オーミック特性に大きく寄与しているのは注入元素そのものではなく、イオン注入によりダイヤモンド基板に導入された GLC 層であることが分かった。

本研究の測定電圧 $\pm 5 \text{ V}$ の範囲内ではどの Ti 注入電極構造と Ar 注入電極構造でもオーミック特性に大きな差が見られなかったが、 $\pm 100 \text{ V}$ 程度の高電圧の範囲で比較したときには Ti イオン注入電極と Ar イオン注入電極でオーミック特性に差が出る可能性がある。そのために Ti 注入電極の高電圧範囲での I-V 特性を測定し、本研究で測定した Ar 注入電極の広い高電圧範囲での I-V 特性測定結果と比較するべきである。

また GLC 層がオーミック特性に大きく関わっていることが分かったため、GLC の元となる結晶欠陥の量つまり Dose 量を変えてオーミック特性がどのように変化するかも確認する必要がある。



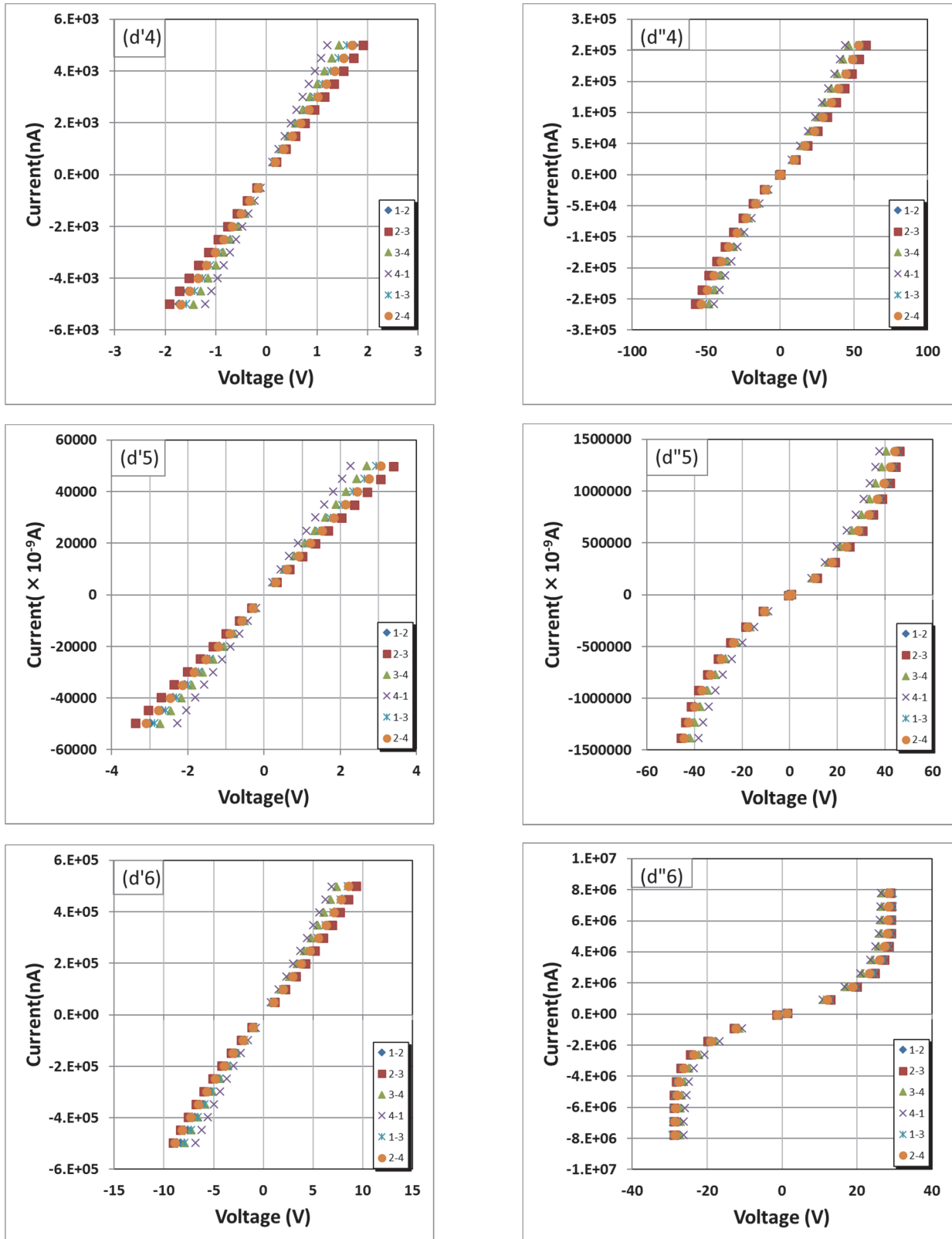


図 10. 未注入ダイヤモンド Ib 基板の I-V 特性. Ar 注入 GLC 層層を含む 3 層電極の狭い測定電圧範囲 (d') と広い測定電圧範囲 (d''). 1-6 は測定温度 300-800°C で 100°C 間隔に相当. 測定点の色分けは図 1 における電極番号間の I-V 測定に相当する.

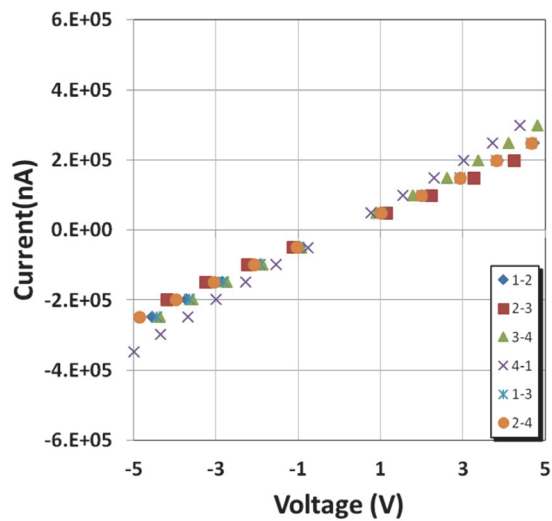


図 11. 800°C での Ar 注入電極の I-V 特性.

さらに Ar 注入 GLC 層電極でボンディングのために Pt を蒸着したが、ここで Pt 部分を他の安価な金属で代替できる可能性がある。あるいは Au の蒸着量を増やすことにより Pt の蒸着をしないで済む可能

性もある。今後検討すべき課題である。

謝辞

本研究は 2017 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成 (RIIS201702) を受けて行った。記して感謝する。

文献

- 1) 関 裕平, 星野 靖, 斎藤保直, 中田穰治 (2015) ダイヤモンド半導体のオーミック電極形成と, 高品質ダイヤモンドへの高温 B イオン注入による p 型ダイヤモンド半導体形成の研究. 神奈川大学院理学研究科情報科学専攻修士論文.
- 2) 中島定夫 (1993) 酸素イオン注入法により形成した埋め込み酸化膜を有する半導体基板の研究. *D.Tec. thesis, University of Toyohashi Institute of Technology and Science*. Japan.
- 3) Seki Y, Hoshino Y and Nakata J (2016) Investigation for acid cleaning effect on multi-metal-electrodes used for ohmic electronic property measurements of n-type diamond substrate. 第 17 回「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会予稿集. p. 9.